

- US 2002198222

(9)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

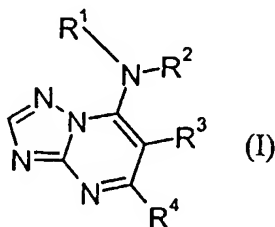
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094020 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90, B27K 3/34, C09D 5/14, C08K 5/3477
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04965
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 2002 (06.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 24 208.5 18. Mai 2001 (18.05.2001) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BRUNS, Rainer [DE/DE]; Walter-Flex-Str. 26, 51373 Leverkusen (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, 42799 Leichlingen (DE). JÄTSCH, Thomas [DE/DE]; Eintrachtstr. 105, 50668 Köln (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). KUHNT, Dietmar [DE/DE]; Eschenallee 6d, 51399 Burscheid (DE). GEBAUER, Olaf [DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). RIECK, Heiko [DE/DE]; Gudrunstr. 4, 40764 Langenfeld (DE).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF TRIAZOLOPYRIMIDINE DERIVATIVES AS MICROBICIDES IN THE PROTECTION OF MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATEN ALS MIKROBIZIDE IM MATERIAL-SCHUTZ



(57) Abstract: Use of compounds of formula (I), where R¹, R², R³ and R⁴ have the meanings given in the description, for the protection of technical materials.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Verbindungen der Formel (I), worin R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, zum Schutz von technischen Materialien.

WO 02/094020 A1

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Verwendung von bekannten Triazolopyrimidin-Derivaten als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien sowie neue mikrobizide Mittel und neue mikrobizide Mischungen enthaltend diese Verbindungen.

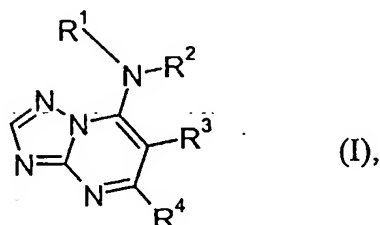
Aus EP-A 550 113 sind bereits Triazolopyrimidin-Derivate bekannt, deren Pyrimidinring in 7-Stellung durch eine Aminogruppe $-NR^1R^2$, in 6-Stellung durch gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl und in 5-Stellung durch Halogen oder einen Rest $-NR^5R^6$ substituiert ist. Die dort beschriebenen Verbindungen eignen sich zum Schutz von Pflanzen vor dem Befall von phytopathogenen Pilzen.

US-A-5 985 883 beschreibt ebenfalls Triazolopyrimidin-Derivate, die in 6-Stellung des Pyrimidinringes durch 2,4,6-Trichlorophenyl substituiert sind, zum Schutz von Pflanzen vor dem Befall durch phytopathogene Pilze.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die vorbeschriebenen Triazolopyrimidin-Derivate eine besonders gute und breite mikrobizide Wirkung gegen die zum Schutz von technischen Materialien relevanten Mikroorganismen zeigen. Dieser Befund ist insbesondere überraschend, da sich einerseits die betreffenden Organismen grundlegend von den phytopathogenen Pilzen unterscheiden und andererseits der Schutz von technischen Materialien grundlegend andere Anforderungen an die Substanzen bzgl. ihrer Stabilität, ihres Leachingverhaltens, ihrer Farbigkeit, und ihrer Kompatibilität zu den prinzipiell anderen Formulierungsmitteln stellt.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen eine hohe Stabilität in technischen Medien aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I)



5 worin

R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, oder Cycloalkyl steht,

R^2 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

10

oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

15

R^3 für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

R^4 für Wasserstoff oder Halogen steht,

20

deren Metallsalze, Säureadditionsverbindungen, N-Oxide, (*R*)- und (*S*)-Isomere sowie deren Racemate, sofern ein chirales Zentrum in den Verbindungen der Formel (I) vorhanden ist,

zum Schutz von technischen Materialien.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die genannten Alkyl-Reste geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert und enthalten 1 bis 12 C-Atome, insbesondere 1 bis 8 C-Atome und bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Besonders bevorzugte

Alkylreste sind Methyl, Ethyl und Propyl. Die genannten Alkenyl- und Alkinyll-
Reste sind jeweils geradkettig oder verzweigt, jeweils unsubstituiert oder substituiert
und enthalten jeweils 2 bis 12 C-Atome, insbesondere 2 bis 8 C-Atome und bevor-
zugt 2 bis 5 C-Atome. Besonders bevorzugt sind Pentenyl und Propinyl. Cycloalkyl
5 steht im allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten Cycloalkylrest mit
3 bis 10, bevorzugt 3 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugte Cycloalkylreste sind
Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl. Aryl steht im
allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten 6-bis 10-gliedrigen aroma-
tischen Rest, insbesondere für Phenyl. Halogen steht im allgemeinen für Fluor,
10 Chlor, Iod oder Brom, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom. Unter der Bezeich-
nung "heterocyclischer Ring" in der Definition von R^1 und R^2 ist im allgemeinen ein
substituierter oder unsubstituierter 3- bis 10-gliedriger heterocyclischer Ring zu ver-
stehen, der gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt ist und der mindestens ein
Stickstoffatom sowie gegebenenfalls weitere 1 bis 3 Heteroatome aus der Reihe
15 N,O,S enthält. Die oben genannten Reste sind jeweils gegebenenfalls 1- bis mehr-
fach, vorzugsweise 1 bis 5-fach, insbesondere 1 bis 3-fach gleich oder verschieden
substituiert durch Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} - Halogen-
alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

20 Bevorzugt ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I),
worin

R^1 für C_1 - C_8 -Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich
oder verschieden durch Halogen, Phenyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiert
25 ist, für C_3 - C_8 -Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach,
gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl
oder Phenyl substituiert ist, oder für C_2 - C_8 -Alkenyl oder C_2 - C_8 -Alkinyll steht,

R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 Alkyl steht,
30
oder

R¹ und R² gemeinsam mit dem N-Atom an welches sie gebunden sind für einen drei- bis achtegliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl substituiert ist,

5

R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy,

10 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Fluor oder Brom steht.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I), worin

15 R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, oder für C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl steht,

20

R² für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht,

oder

25 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für einen fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl substituiert ist,

30 R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls 1- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy und

R⁴ für Chlor oder Brom steht.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I),
5 worin

R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluoropropyl, 2-(1,1,1-Trifluoropropyl), Benzyl,
Pentenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Trimethylcyclopentyl, Cyclo-
hexyl, Trimethylcyclohexyl oder Cyclooctyl, steht,

10

R² für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

oder

15 R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für
Piperidyl, Phenylpiperidyl, Methylpiperidyl oder Azepinyl stehen,

R³ für Phenyl, 2-Fluorophenyl, 3-Fluorophenyl, 4-Fluorophenyl, 2-Chlorophe-
nyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Bromophenyl, 3-Bromophenyl, 4-
20 Bromophenyl, 2-Chloro-6-Fluorophenyl, 2,4-Difluorophenyl, 3,4-Difluoro-
phenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,4,6-Trifluorophenyl, 2,3,6-Trifluorophenyl,
2,4-Dichlorophenyl, 3,4-Dichlorophenyl, 2,6-Dichlorophenyl, 2,4,6-Trichloro-
phenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Trifluoro-
methylphenyl, 3-Trifluoromethylphenyl, 4-Trifluoromethylphenyl, 3-Bu-
25 tylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Metho-
xyphenyl, 3-Trifluoromethoxyphenyl, 4-Trifluoromethoxyphenyl, 3,4-Di-
methoxyphenyl oder 2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl steht, und

R⁴ für Chlor steht.

30

Die in den jeweiligen Definitionen bzw. bevorzugten und besonders bevorzugten Definitionen angegebenen Reste können unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Kombinationen ersetzt werden. Außerdem können auch Restedefinitionen aus jedem Vorzugsbereich entfallen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenso die Metallsalze, die Säureadditionsverbindungen, die N-Oxide, die, sofern ein Chiralitätszentrum vorhanden ist, gegebenenfalls angereicherten (*R*)- und (*S*)-Isomere als auch deren Racemate, der Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) als Mikrobiozide zum Schutz von technischen Materialien.

Als Metallsalz kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie der IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel, beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Metallsalzkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Man kann die Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Zur Herstellung von Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoff-

säure,, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoessäure und gegebenenfalls substituierte Benzoessäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) weisen überraschenderweise eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Materialschutz eingesetzt werden.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch diese Erfindung vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt

werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

- 5 Die Wirkstoffe der Formel (I) sowie diese enthaltene Mittel bzw. Konzentrate sowie Mischungen werden vorzugsweise zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen gegen Mikroorganismen, z.B. gegen holzerstörende oder holzverfärbende Organismen, insbesondere Pilze verwendet.
- 10 Unter Holz, welches durch die Verbindungen der Formel (I) bzw. diese enthaltene Mischungen geschützt werden kann, ist beispielsweise, jedoch nicht ausschließlich, zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten und Holz-
- 15 produkte, die beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum-, Doppelvakuum- oder Druckverfahren, erzielt.

- 20 Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze sowie holzverfärbende und holzerstörende Pilze.

25

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
30 Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

- Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
5 Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.
- 10 Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physika-
lischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen über-
führt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten,
Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen sowie ULV-Kalt-
und Warmnebel-Formulierungen.
- 15 Die Formulierungen bzw. Mittel zum Schutz von technischen Materialien werden in
bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen
und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächen-
20 aktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-
erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können
z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als
flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol,
Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Koh-
25 lenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische
Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole,
wie Butanol oder Glycerol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton,
Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungs-
30 mittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssig-
ten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint,
welche bei normaler Temperatur und unter normalem Druck gasförmig sind, z.B.

Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Träger kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bimms, Sepiolit, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischem und organischem Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln. Als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionogene Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Ligninsulfatablaugungen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0.1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0.5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden

oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

5

Hierbei erweisen sich die folgenden Mischpartner als besonders günstig:

Triazole wie:

10 Azaconazole, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Diclobutrazole, Difenconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, flutriafol; Furconazole, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (\pm)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert.-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-
15 propan-2-ol, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Imidazole wie:

20 Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil, Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, Thiazolcar, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Pyridine und Pyrimidine wie:

25 Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Mepanipyryl, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

30 Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcabanil, Furmecycloxy, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie:

5 Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

10 **Morpholinderivate wie:**

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin, Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre Arylsulfonsäuren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

15 **Benzthiazole wie:**

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

20

Benzamide wie:

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, Tecloftalam;

Borverbindungen wie:

25 Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

30 Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycolhemiformal, hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformaldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol;

Isothiazolinone wie:

- 5 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolin, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd;

10 **Thiocyanate wie:**

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

- 15 Benzalkoniumchlorid, Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecyl-ammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid, Iminoctadine-tris(albesilate);

20 **Iodderivate wie:**

- 25 Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformat, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbammat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbammat, 3-Iod-2-propinylphenylcarbammat;

Phenole wie:

- 30 Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenyl-

phenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogensgruppe wie:

5 Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, β -Brom- β -nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-
10 cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2,dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-
15 (2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

Azoxystrobin,
Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat,
20 (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)acetamid,
(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,
O-Methyl-2-[[[[[3-methoximino-2-butyl]imino]imino]oxy]o-tolyl]-2-methoximinoacetimide,
2-[[[[1-(2,5-dimethylphenyl)ethylidene]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoximino)-N-
25 methylbenzeneacetamide,
alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]-amino]oxy]methyl]-benzeneacetamide,
Trifluoxystrobin,
alpha-(methoxymethylene)-2-[[[1-[trifluoromethyl]phenyl]ethylidene]amino]-
30 oxy]methyl]benzeneaceticacid-methylester,

2-[[[5-chloro-3-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methylbenzeneacetamide,

2-[[[cyclopropyl[(4-ethoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-alpha-(methoxyimino)-benzeneaceticacid-methylester,

5 alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl)-benzeneacetamide,

alpha-(methoxymethylene)-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl)-benzeneaceticacid-methylester,

10 alpha(-methoximino)-N-methyl-2-[[[1-[3-trifluoromethyl]phenyl]ethoxy]imino]-methyl]-benzeneacetamide,e

2-[[[(3,5-dichloro-2-pyridinyl)-oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methylbenzeneacetamide,

2-[4,5-dimethyl-9-(4-morpholinyl)-2,7-dioxa-3,6-diazanona-3,5-dien-1-yl]-alpha-(methoxymethylene)-benzeneaceticacid-methylester,

15 Kresoxim-methyl;

Metallseifen wie:

Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

20 **Metallsalze wie:**

Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kuperborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

25 Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

30

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

5 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acetyl-
10 droximsäurechlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tri-butylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamine, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxifen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thiflu-
15 zamide, Methalaxy-M, Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit
Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexa-
conazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlofluanid,
20 Tolyfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-
carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-
pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-
methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisothiazolinon,
Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzisothiazolinone, N-
25 (2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-
methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Oma-
dine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propy-
nyl-n-butylcarbamate.

30 Des weiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
- 5 Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxim, Butoxycarboxim,
- 10 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chino-methionat, Chloethocarb, Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cypophenothrin, Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos,
- 15 Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialone, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-
- 20 Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxu-
- 25 ron, Flupyrzofos, Flufenzine, Flumenthrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, Halofenocid, HCH, heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon,
- 30 Hydroprene,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isaophos, Isoamidophos, Isufenphos, Isoprocab, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lamacyhalothrin, Lufenuron, Kadedrin,

5 Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NC 184, NI 125, Nicotin, Nitenpyram,

10 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-4-Phenoxyphenoxy)ethyl-ethylcarbamate, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Pyrithiobac-natrium,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-7988, Rotenone,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

20 Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Trichlorfon, 25 Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscicide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide;

Herbizide und Algizide:

- Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, alachlor, Alloxymid, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Aziptrotryne, Azimsulfuron,
- 5 Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazone, Benzofen-
cap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-natrium, Bispyribac-methyl,
Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos,
Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butroxydim,
Carbetamide, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrole, Chlomethoxyfen, Chloramben,
- 10 Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloro-
acetid acid, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron,
Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron,
Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyan-
azine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron,
- 15 Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,
Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron,
Difenzquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid,
Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron,
- 20 Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil,
Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn, Eglinazone, Endothal, EPTC, Esprocarb,
Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate, Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsul-
furon, Ethoxysulfuron, Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-
M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, flufenacet,
- 25 Flumeturon, Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone,
Flurochloridone, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopro-
pyl, Flamprop-isopropyl-L, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flur-
atome, Flumioxzim, Flupyrasulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl, Glyphosate, Glufo-
sinate-ammonium,
- 30 Haloxypfop, Hexazinone,

- 20 -

Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin,
 Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,
 Lactofen, Lenacil, Linuron,
 MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide,
 5 Metam, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole, Methoropytryne,
 Methylglyphosate, Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin,
 Metsulfuron, Molinate, Manolide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam,
 Metobenzuron, Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron,
 Norflurazon, Natriumchlorat, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb,
 10 Oryzalin, Oxadiargyl, Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron,
 Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Paraquat, Pebulate,
 Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazone, Pentanochlor, Petroleum oils,
 Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine,
 Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propazine, Propham, Propisochlor,
 15 Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyrithiobac, Pyraflufen-ethyl, Quinmerac, Qui-
 nocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,
 Rimsulfuron,
 Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentra-
 zone, Sulcotrione, Sulfosate,
 20 Teeröle, TCA, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine,
 Terbutryn, Thiazafluron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazon, Tralkoxydim,
 Triallate, Triasulfuron, Tribenzuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin,
 Tycor, Thidiazimin, Thiazopyr, Triflurosulfuron,
 Vernolate.

25

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder in Form ihrer
 Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige
 Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und
 Granulate angewendet werden.

30

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

- 5 Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts%, bezogen auf das zu schützende Material.

Anwendungsbeispiel

Hemmtest an Riesenkolonien von Basidiomyceten

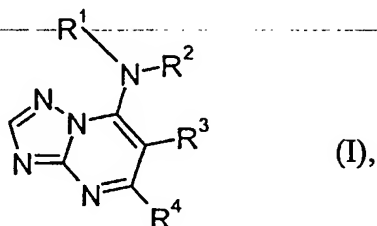
- 5 Aus Kolonien von *Gloeophyllum trabeum* (P1), *Coniophora puteana* (P2), *Poria placenta* (P3), *Lentinus tigrinus* (P4), *Coriolus versicolor* (P5) und *Sterum sanguinolentum* (P6) wurden Mycelstücke ausgestochen und auf einem Agarnährboden bei 26°C inkubiert. Die Hemmung des Hyphenwachstums auf wirkstoffhaltigen Nährbo-
- 10 den (Wirkstoffkonzentration 6 ppm) wurden mit dem Längenwachstum ohne Wirkstoffzusatz verglichen und als prozentuale Hemmung bonitiert.

Nr	R1	R2	R3	R4	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1	Cyclopentyl	H	3-Fluoro-phenyl	Cl	80	100			91	
2	Cyclopentyl	H	2-Chloro-phenyl	Cl	100	100		94	100	100
3	Cyclopentyl	H	2,6-Difluoro-phenyl	Cl	100	100		100	100	100
4	Cyclopentyl	H	2,4,6-Tri-fluoro-phenyl	Cl					100	
5	Cyclopentyl	H	Phenyl	Cl					100	
6	Isopropyl	H	2,4-Di-chloro-phenyl	Cl	95	100			95	100
7	-(CH ₂) ₆ -		2-Fluoro-phenyl	Cl	100	100		94	100	100
8	-(CH ₂) ₆ -		2,6-Di-fluoro-phenyl	Cl	100	100	100	100	100	100

9	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CH ₂) ₂ -		2,4,6-Tri-fluoro-phenyl	Cl	100	100	100	100	100	100
10	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CH ₂) ₂ -		2-Chloro-6-fluoro-phenyl	Cl	100	100	100	100	100	100
11	(S)-2-(1,1,1-Trifluoro)-propyl	H	2,4,6-Tri-fluoro-phenyl	Cl	100	100	100	100	100	100

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



worin

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, oder Cycloalkyl steht,

R² für Wasserstoff oder Alkyl steht,

oder

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

R³ für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

deren Metallsalze, Säureadditionsverbindungen, N-Oxide, (R)- und (S)-Isomere sowie deren Racemate, sofern ein chirales Zentrum in den Verbindungen der Formel (I) vorhanden ist,

als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

R¹ für C₁-C₈-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach,
gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl oder C₁-C₆-
Halogenalkyl substituiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches
5 gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Phenyl substituiert
ist, oder für C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl steht,

R² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

oder

R¹ und R² gemeinsam mit dem N-Atom an welches sie gebunden sind für
einen drei- bis achtegliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der ge-
15 gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl substituiert ist,

R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich
oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-
Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy,

R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Fluor oder Brom steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich
oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl
substituiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls
ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, Fluor,
Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, oder für C₂-C₅-
25 Alkenyl oder C₂-C₅-Alkynyl steht,

- 26 -

R² für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht,

oder

5 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind
für einen fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der
gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl substituiert ist,

10 R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls 1- bis 5-fach, gleich oder
verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-
Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy
und

R⁴ für Chlor oder Brom steht.

15

4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

20 R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluoropropyl, 2-(1,1,1-Trifluoropropyl),
Benzyl, Pentenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Trimethyl-
cyclopentyl, Cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder Cyclooctyl, steht,

R² für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

oder

25

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind
für Piperidyl, Phenylpiperidyl, Methylpiperidyl oder Azepinyl stehen,

30 R³ für Phenyl, 2-Fluorophenyl, 3-Fluorophenyl, 4-Fluorophenyl, 2-
Chlorophenyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Bromophenyl, 3-
Bromophenyl, 4-Bromophenyl, 2-Chloro-6-Fluorophenyl, 2,4-Di-

fluorophenyl, 3,4-Difluorophenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,4,6-Trifluorophenyl, 2,3,6-Trifluorophenyl, 2,4-Dichlorophenyl, 3,4-Dichlorophenyl, 2,6-Dichlorophenyl, 2,4,6-Trichlorophenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Trifluoromethylphenyl, 3-Trifluoromethylphenyl, 4-Trifluoromethylphenyl, 3-Butylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluoromethoxyphenyl, 4-Trifluoromethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl oder 2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl steht, und

10 R⁴ für Chlor steht.

5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Holz oder Holzwerkstoffe vor dem Befall durch holzzerstörende Pilze geschützt werden.

15

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Anstrichmittel, wie z.B. Holzschutzlasuren oder Anstrichfilme vor dem Befall durch verfärbende oder Anstrichoberflächen zerstörende Pilze geschützt werden.

20

7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Kunststoffe geschützt werden.

25

8. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und / oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken läßt

30

9. Mikrobizide Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und mindestens

- 28 -

ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein
5 weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff aus der Reihe der Fungizide, Bakterizide, Akarizide, Nematizide und/oder Insektizide enthalten ist.

11. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein
Insektizid enthalten ist.

10

12. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung (I) gemäß Anspruch 1.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90 B27K3/34 C09D5/14 C08K5/3477

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N B27K C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 336 186 A (BAYER AG) 11 October 1989 (1989-10-11) page 3, line 1 - line 41 page 11, line 56 -page 12, line 34	1-12
Y	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07) page 2, line 1 - line 44	1-8, 12
X	page 5, line 17 - line 30 page 6, line 27,28; example 119 page 31, line 8 - line 16	9-11
Y	EP 0 556 671 A (BAYER AG) 25 August 1993 (1993-08-25) page 2, line 1 - line 24 page 9, line 35 - line 41 page 10, line 11 page 10, line 22 - line 54; claims 5,6	1-8, 12
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2002

Date of mailing of the international search report

09/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 02/04965

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 985 883 A (PEES KLAUS-JUERGEN) 16 November 1999 (1999-11-16) cited in the application column 1 -column 2, line 34 column 4, line 17 - line 33	1-12
X	column 6, line 12 - line 33 column 8, line 55 ----	9-11
E	WO 02 50077 A (HENRICH MARIELOUISE ;MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE) 27 June 2002 (2002-06-27) page 1 -page 3, line 4 page 21, line 26 -page 22, line 10 page 23, line 11 page 23, line 28 -page 24, line 28 page 28, line 16 - line 21 page 30, line 4 - line 11 page 34, line 26 -page 38, line 6; claims 4-7 -----	1-12

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0336186	A	11-10-1989	DE	3811302 A1	19-10-1989
			EP	0336186 A2	11-10-1989
			JP	1290607 A	22-11-1989
EP 0550113	A	07-07-1993	EP	0550113 A2	07-07-1993
			EP	0782997 A2	09-07-1997
			GR	3033916 T3	30-11-2000
			AT	159256 T	15-11-1997
			AT	192154 T	15-05-2000
			AU	667204 B2	14-03-1996
			AU	3043592 A	01-07-1993
			BR	9205172 A	06-07-1993
			CA	2086404 A1	01-07-1993
			CN	1075144 A ,B	11-08-1993
			CN	1141119 A ,B	29-01-1997
			DE	69222746 D1	20-11-1997
			DE	69222746 T2	12-02-1998
			DE	69230977 D1	31-05-2000
			DE	69230977 T2	09-11-2000
			DK	550113 T3	09-02-1998
			DK	782997 T3	07-08-2000
			ES	2108727 T3	01-01-1998
			ES	2147411 T3	01-09-2000
			GR	3025920 T3	30-04-1998
			HK	1010105 A1	23-06-2000
			HU	217349 B	28-01-2000
			IL	104244 A	13-07-1997
			JP	5271234 A	19-10-1993
			NZ	245581 A	26-07-1995
			PL	297160 A1	06-09-1993
			PL	171579 B1	30-05-1997
			PT	782997 T	29-09-2000
			RU	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			US	5593996 A	14-01-1997
			ZA	9210043 A	28-07-1993
EP 0556671	A	25-08-1993	DE	4204816 A1	19-08-1993
			EP	0556671 A2	25-08-1993
			JP	6025238 A	01-02-1994
			US	5252582 A	12-10-1993
US 5985883	A	16-11-1999	FR	2784381 A1	14-04-2000
			JP	2000103790 A	11-04-2000
			US	6242451 B1	05-06-2001
WO 0250077	A	27-06-2002	DE	10063115 A1	27-06-2002
			WO	0250077 A2	27-06-2002

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04965

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90 B27K3/34 C09D5/14 C08K5/3477

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N B27K C09D C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 336 186 A (BAYER AG) 11. Oktober 1989 (1989-10-11) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 41 Seite 11, Zeile 56 - Seite 12, Zeile 34	1-12
Y	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 44	1-8, 12
X	Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30 Seite 6, Zeile 27, 28; Beispiel 119 Seite 31, Zeile 8 - Zeile 16	9-11
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 556 671 A (BAYER AG) 25. August 1993 (1993-08-25) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 24 Seite 9, Zeile 35 - Zeile 41 Seite 10, Zeile 11 Seite 10, Zeile 22 - Zeile 54; Ansprüche 5,6 ---	1-8,12
A	US 5 985 883 A (PEES KLAUS-JUERGEN) 16. November 1999 (1999-11-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1 -Spalte 2, Zeile 34 Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 33	1-12
X	Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 33 Spalte 8, Zeile 55 ----	9-11
E	WO 02 50077 A (HENRICH MARIELOUISE ;MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Seite 1 -Seite 3, Zeile 4 Seite 21, Zeile 26 -Seite 22, Zeile 10 Seite 23, Zeile 11 Seite 23, Zeile 28 -Seite 24, Zeile 28 Seite 28, Zeile 16 - Zeile 21 Seite 30, Zeile 4 - Zeile 11 Seite 34, Zeile 26 -Seite 38, Zeile 6; Ansprüche 4-7 -----	1-12

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04965

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0336186	A	11-10-1989	DE 3811302 A1	19-10-1989
			EP 0336186 A2	11-10-1989
			JP 1290607 A	22-11-1989
EP 0550113	A	07-07-1993	EP 0550113 A2	07-07-1993
			EP 0782997 A2	09-07-1997
			GR 3033916 T3	30-11-2000
			AT 159256 T	15-11-1997
			AT 192154 T	15-05-2000
			AU 667204 B2	14-03-1996
			AU 3043592 A	01-07-1993
			BR 9205172 A	06-07-1993
			CA 2086404 A1	01-07-1993
			CN 1075144 A ,B	11-08-1993
			CN 1141119 A ,B	29-01-1997
			DE 69222746 D1	20-11-1997
			DE 69222746 T2	12-02-1998
			DE 69230977 D1	31-05-2000
			DE 69230977 T2	09-11-2000
			DK 550113 T3	09-02-1998
			DK 782997 T3	07-08-2000
			ES 2108727 T3	01-01-1998
			ES 2147411 T3	01-09-2000
			GR 3025920 T3	30-04-1998
			HK 1010105 A1	23-06-2000
			HU 217349 B	28-01-2000
			IL 104244 A	13-07-1997
			JP 5271234 A	19-10-1993
			NZ 245581 A	26-07-1995
			PL 297160 A1	06-09-1993
			PL 171579 B1	30-05-1997
			PT 782997 T	29-09-2000
			RU 2089552 C1	10-09-1997
			SG 47563 A1	17-04-1998
			US 5593996 A	14-01-1997
			ZA 9210043 A	28-07-1993
EP 0556671	A	25-08-1993	DE 4204816 A1	19-08-1993
			EP 0556671 A2	25-08-1993
			JP 6025238 A	01-02-1994
			US 5252582 A	12-10-1993
US 5985883	A	16-11-1999	FR 2784381 A1	14-04-2000
			JP 2000103790 A	11-04-2000
			US 6242451 B1	05-06-2001
WO 0250077	A	27-06-2002	DE 10063115 A1	27-06-2002
			WO 0250077 A2	27-06-2002